

CURABLE COMPOSITION

Patent Number: JP6116368
Publication date: 1994-04-26
Inventor(s): NODA KOJI; others: 04
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☒ JP6116368
Application Number: JP19920290951 19921006
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/68; C08G59/40; C08L63/00
EC Classification:
Equivalents: JP3354973B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a quick-curing curable composition, excellent in curability in the depth and having sufficient mechanical characteristics and adhesion to various substrates.

CONSTITUTION: This curable composition consists essentially of the following 5 components (A) to (E): (A) a compound having at least one alkenyl group in the molecule, (B) a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) a hydrosilylating catalyst, (D) an epoxy resin and (E) a nonamine-based curing agent for an epoxy resin. This composition is a curable composition having quick curability at high temperatures and sufficient mechanical characteristics.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3354973号

(P3354973)

(45) 発行日 平成14年12月9日(2002.12.9)

(24) 登録日 平成14年9月27日(2002.9.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A

83/05

83/05

// C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

59/68

59/68

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平4-290951

(22) 出願日 平成4年10月6日(1992.10.6)

(65) 公開番号 特開平6-116368

(43) 公開日 平成6年4月26日(1994.4.26)

審査請求日 平成11年6月30日(1999.6.30)

(73) 特許権者 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 野田 浩二

兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

(72) 発明者 橋本 和昌

兵庫県明石市西明石北町3-3-26-303

(72) 発明者 藤本 和秀

兵庫県神戸市長田区大橋町3丁目2-4-407号

(72) 発明者 石動 正和

京都府京都市北区小山堀池町28-16

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

審査官 小林 均

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の5成分(A)～(E)を主成分とする硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) エポキシ樹脂、

(E) 3フッ化ホウ素酸化合物、無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アルミニウム錯体、アルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物、アルミニウム錯体／有機シラノール混合物、およびジルコニウム錯体からなる群より選択される非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤。 10

2

【請求項2】 分子内に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物が、数平均分子量が500～50000のポリエーテル主鎖により構成されるオリゴマーである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤がアルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物、アルミニウム錯体／有機シラノール混合物である請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱により比較的短時間で、硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、硬化してゴム状物質を生成する硬化性液状組成物としては、各種のものが開発されてい

る。ヒドロキシ化反応を利用した硬化性組成物（例えば、特開平3-95266）では、速硬化性であり、且つ深部硬化性に優れていることが知られている。しかしながら、機械的特性や、各種基材との接着性が充分に得られないという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、速硬化性であり、且つ深部硬化性に優れ、充分な機械的特性や、各種基材との接着性を有する硬化性組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記の5成分（A）～（E）を主成分とする硬化性組成物；

（A）分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

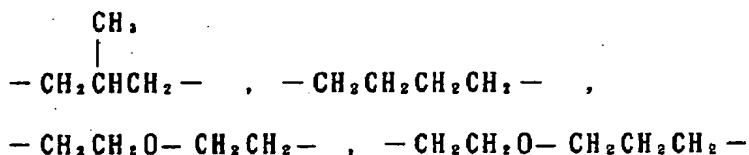
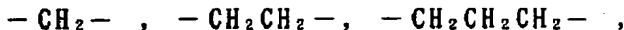
（B）分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

（C）ヒドロシリル化触媒、

（D）エポキシ樹脂、

（E）3フッ化ホウ素酸化合物、無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アルミニウム錯体、アルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物、アルミニウム錯体／有機シラノール混合物、およびジルコニウム錯体からなる群より選択される非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤を内容とするものである。

【0005】本発明の（A）成分である、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物としては特に*



【0011】などが挙げられる。合成上の容易さから $-\text{CH}_3$ が好ましい。式（II）中、 R^1 は芳香族または脂肪族系の有機基である。具体的に示すならば、

*制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式（I）

【0006】

【化1】



【0007】（式中、 R^1 は水素またはメチル基）で示されるアルケニル基が好適である。（A）成分を具体的に記述すると、まず、式（II）

【0008】

【化2】



【0009】（ R^1 は水素またはメチル、 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。 R^3 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。）で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。式（II）中、 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基を表すが、 R^2 の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的には、

【0010】

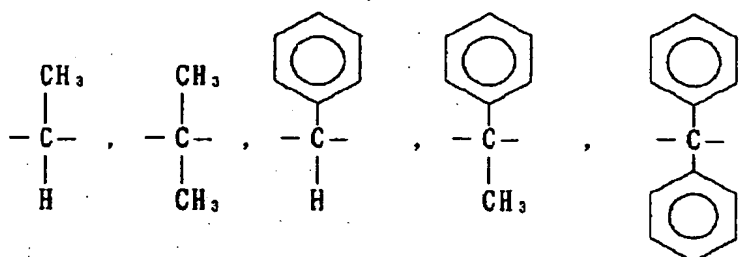
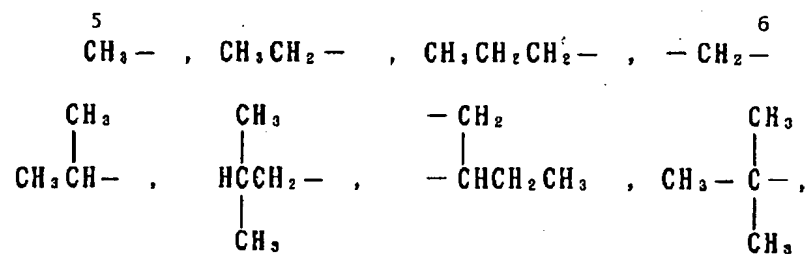
【化3】

【0012】

【化4】

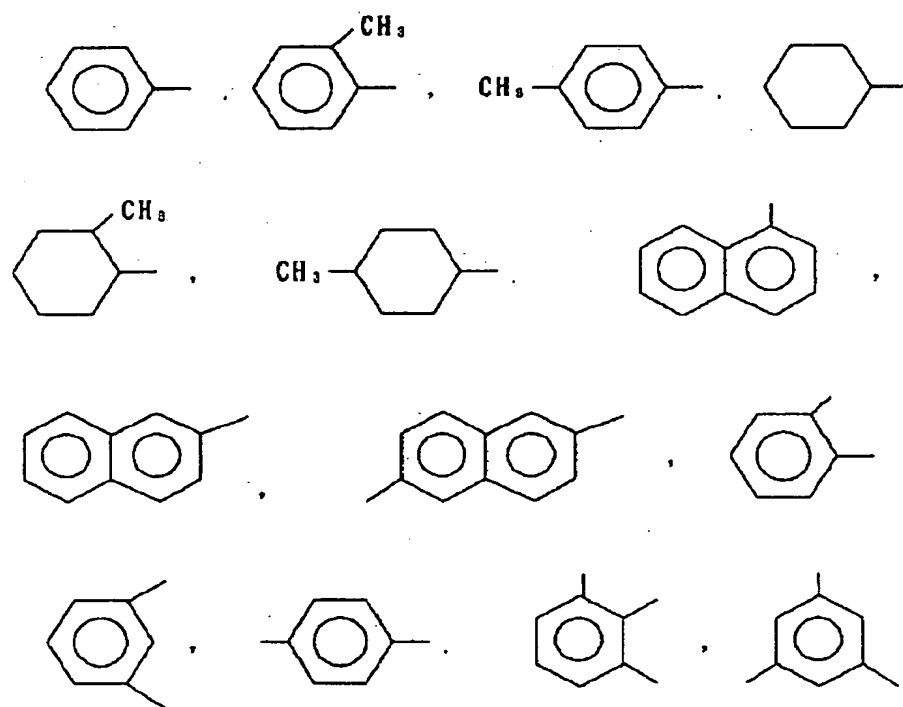
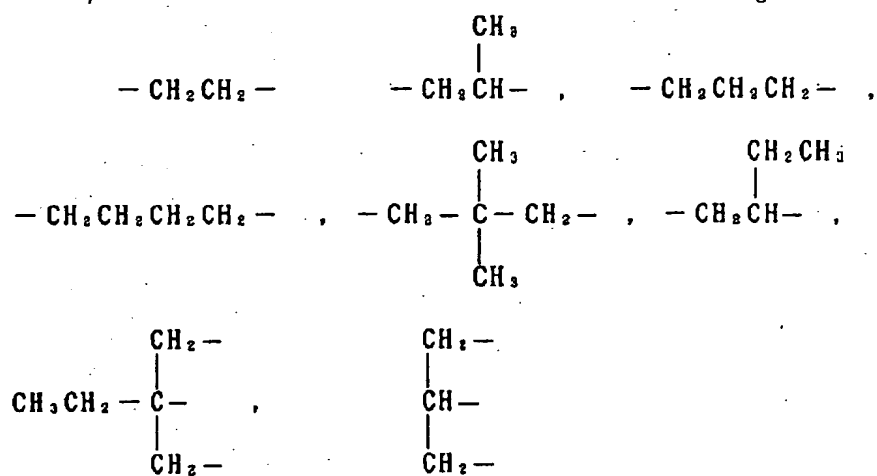
(3)

特許 3354973



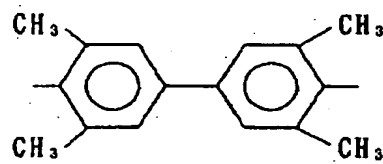
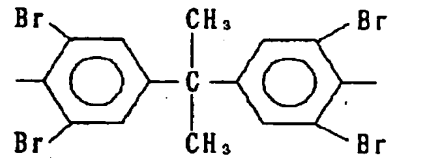
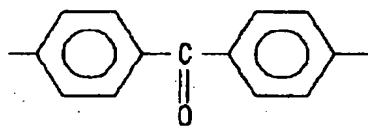
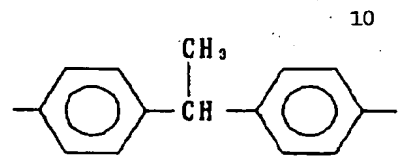
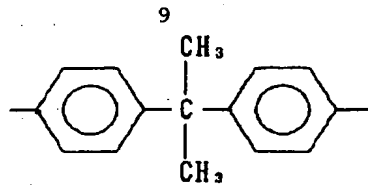
【0013】

【化5】



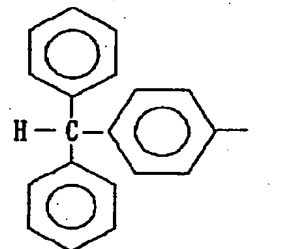
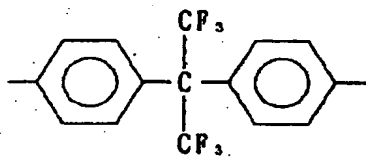
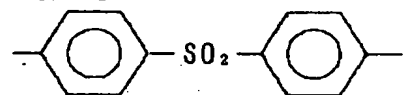
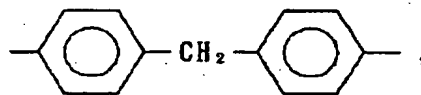
(5)

特許3354973



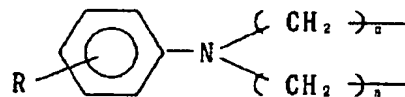
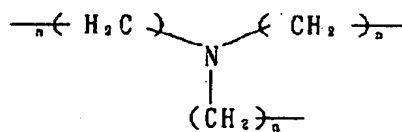
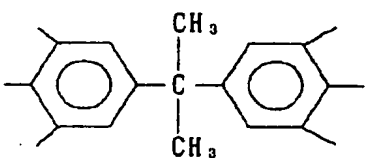
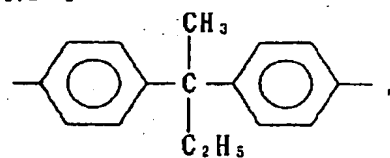
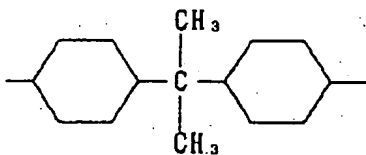
【0015】

* * 【化7】



【0016】

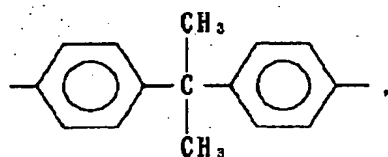
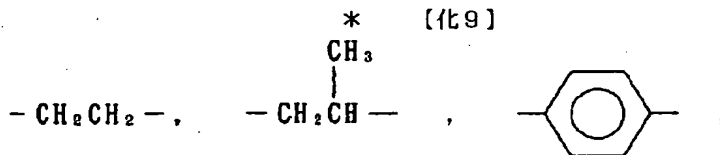
※ ※ 【化8】



(n は 2 ~ 10 の整数)

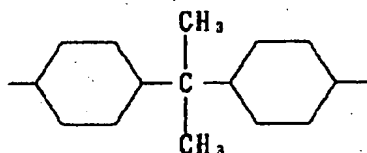
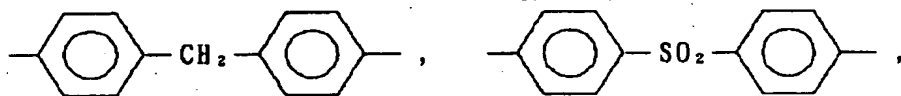
【0017】などが挙げられる。これらのうち、下記
のものが好ましい。

*【0018】
【化9】



【0019】

※ ※【化10】



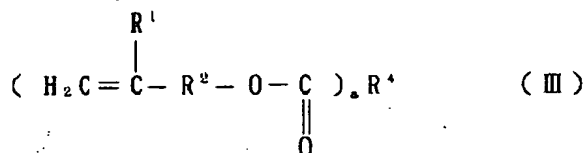
【0020】R' は有機重合体であってもよく、各種の
ものを用いることができる。まず、ポリエーテル系重合
体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシ
プロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエ
チレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用
される。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、アジ
ピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、
ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合
体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレ
ン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリク
ロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエ
ン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリ
ブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル
等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イ
ソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチ
レンなどとの共重合体を水素添加して得られるポリオレ
フィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレ
ートなどのモノマーをラジカル重合して得られるポリア
クリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリ★

★レートなどのアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アク
リロニトリル、メチルメタクリレート、スチレンなどと
のアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中で
のビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、
ポリサルファイド系重合体、ε-カプロラクタムの開環
重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジ
ピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジ
アミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、ε-
アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-
アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン1
2、上記のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する
共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体、例えばビス
フェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造され
るポリカーボネート系重合体、ジアルキルフタレート系重
合体などが例示される。

【0021】次に、一般式(III)

【0022】

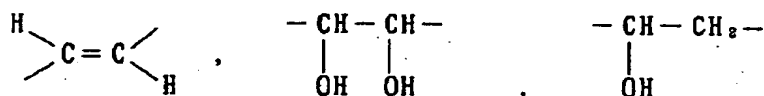
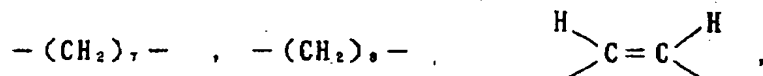
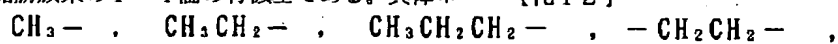
【化11】



【0023】(R¹ は水素またはメチル基、R² は炭素
数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結

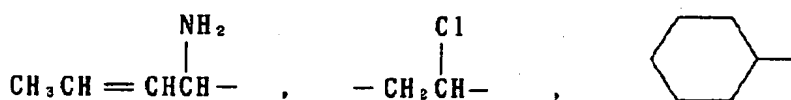
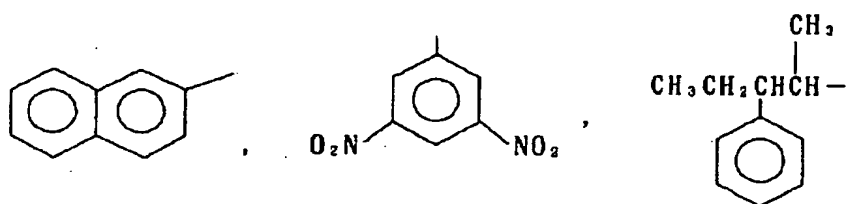
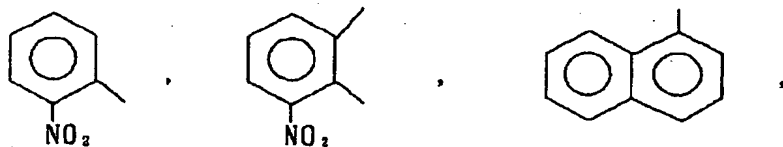
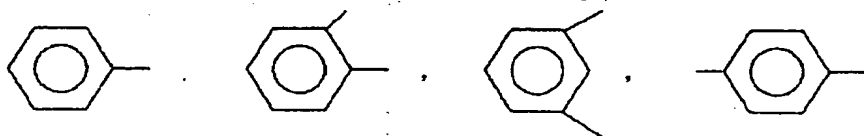
合を含有していてもよい。R⁴ は脂肪族または芳香族の
有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有

する化合物が挙げられる。式(111)中、 R^2 は式 * 的に示すならば、
 (11)における R^2 と同一である。また、 R^1 は、芳 [0024]
 香族系または脂肪族系の1~4価の有機基である。具体* [化12]



[0025]

※ ※ [化13]

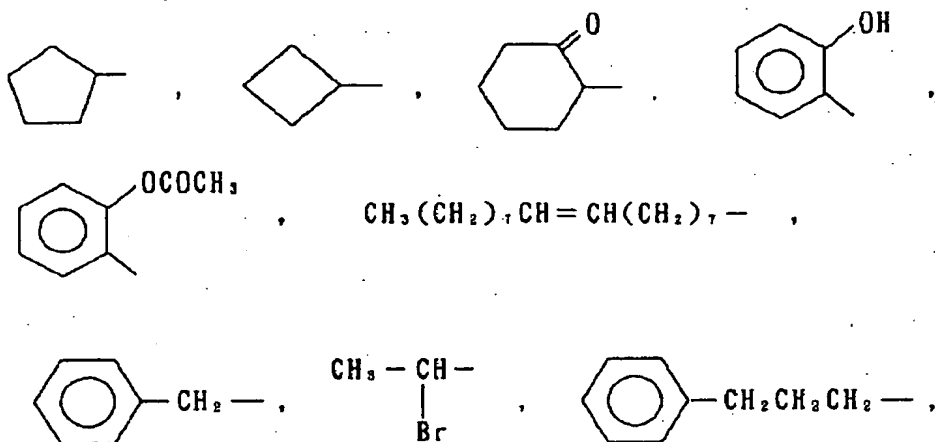


[0026]

[化14]

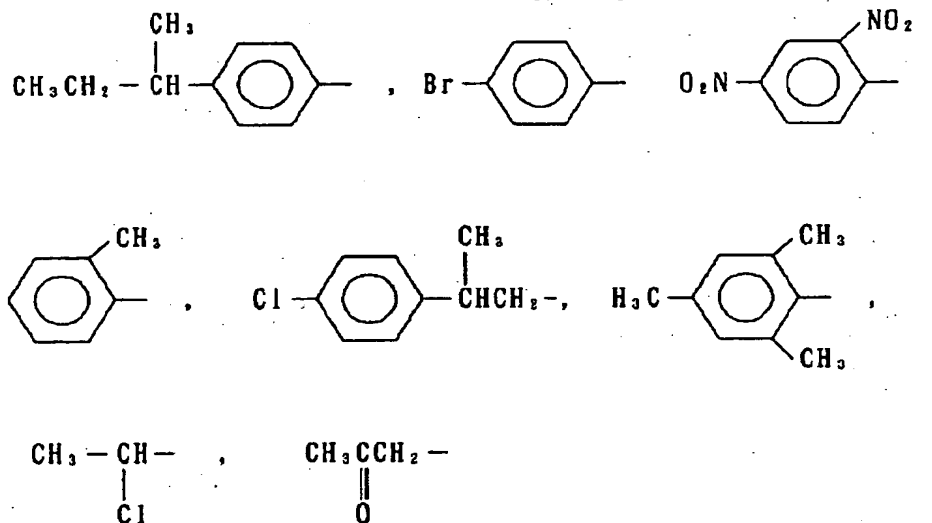
15

16



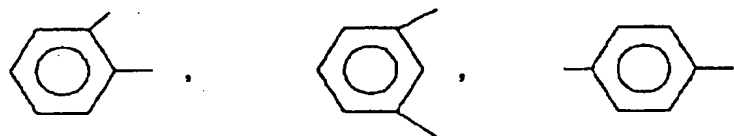
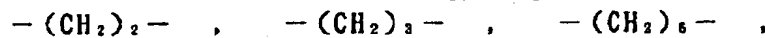
【0027】

* * 【化15】



【0028】などが挙げられる。これらのうちで下記の ※【0029】
ものが好ましい。

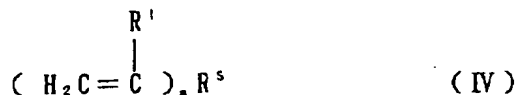
※ 【化16】



【0030】 R^1 は有機重合体であってもよく、式 (I) のエーテル系化合物で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。次に、一般式 (IV)

【0031】

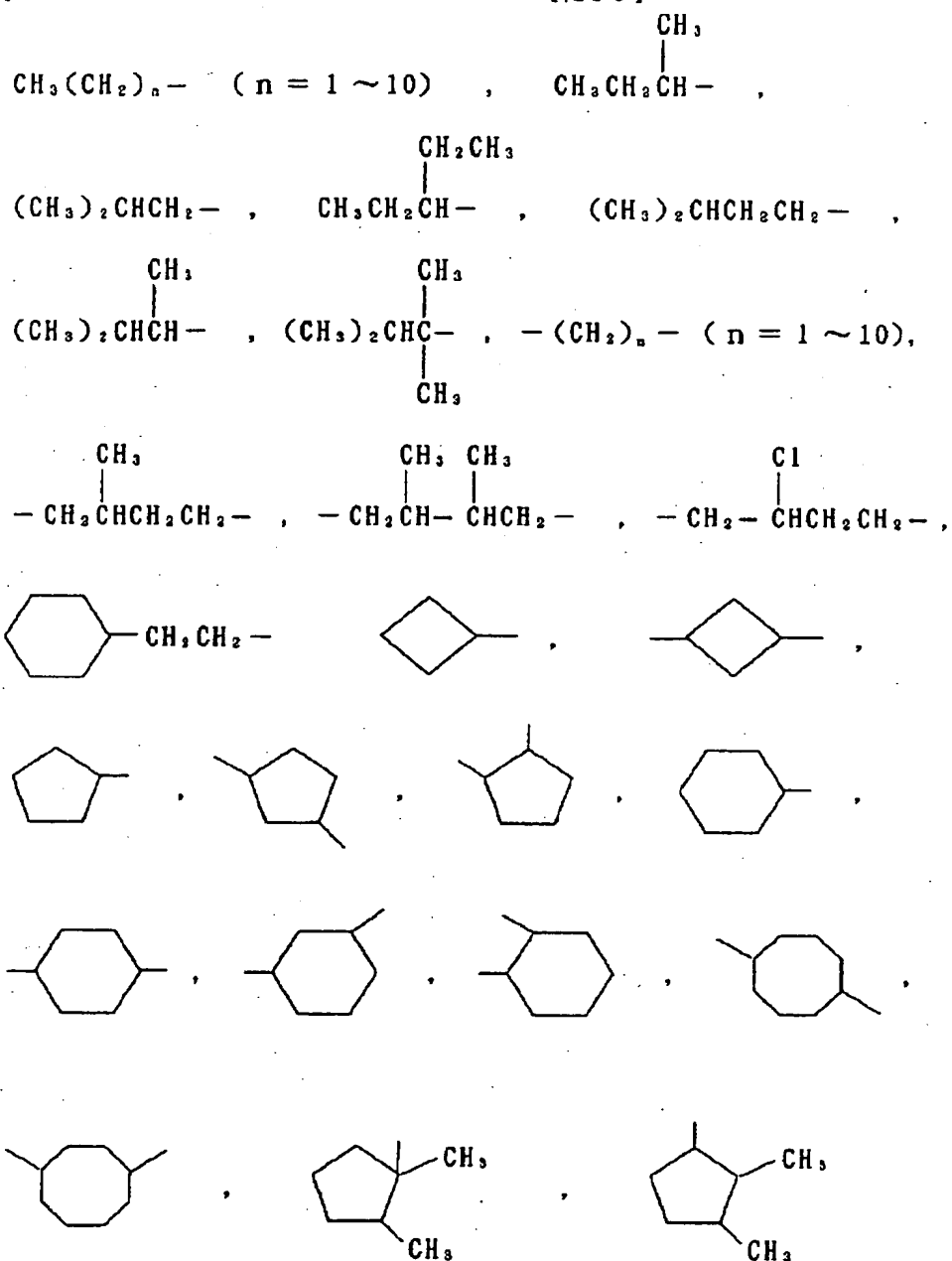
【化17】



【0032】(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数) で示される化合物が挙げられる。式 (IV) 中、 R^2 は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、

[0033]

* * [化18]

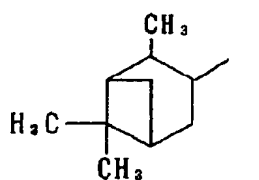
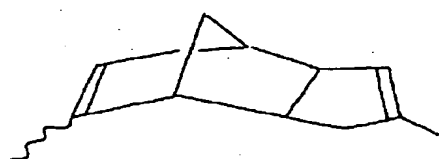
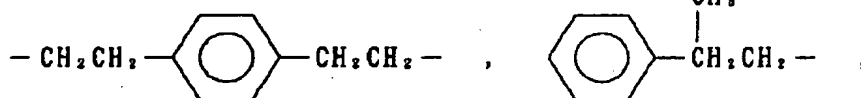
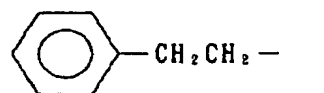
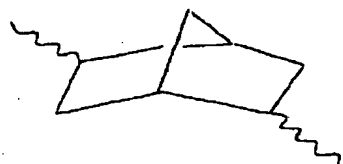
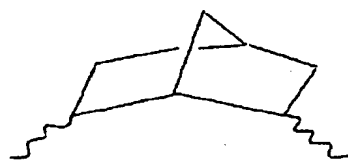
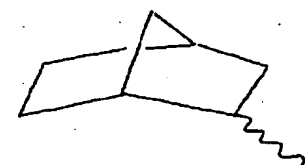
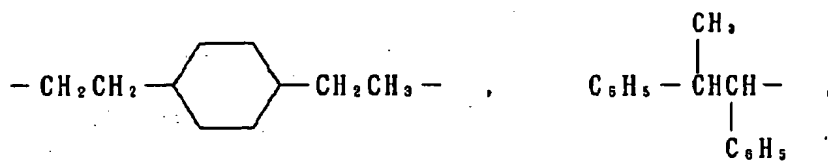
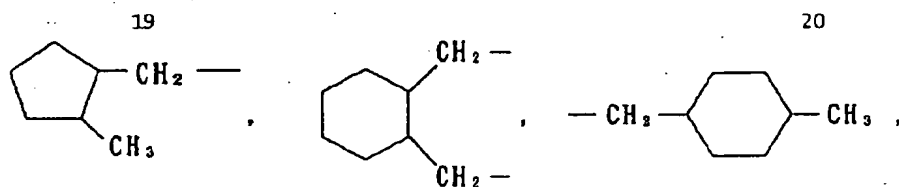


[0034]

[化19]

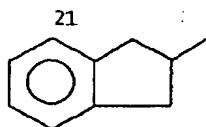
(10)

特許3354973



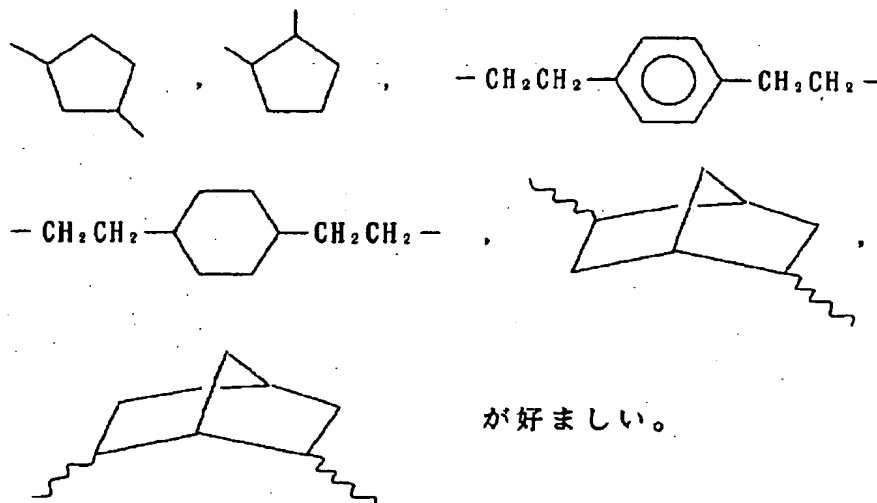
[0035]

[化20]



などが挙げられる。

これらのうちで、 $-(CH_2)_n-$ ($n = 1 \sim 10$)



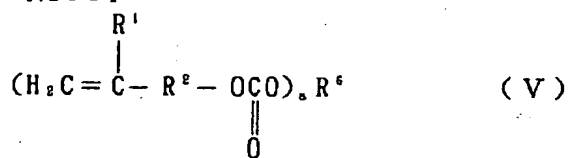
が好ましい。

さらに $-(CH_2)_n-$ ($n = 1 \sim 10$) が特に好ましい。

【0036】 R^1 は有機重合体であってもよく、式(1)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。(A)成分の具体例としては、さらに一般式(V)

【0037】

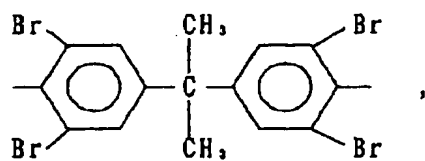
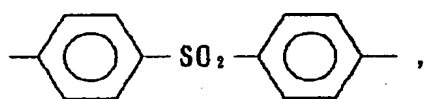
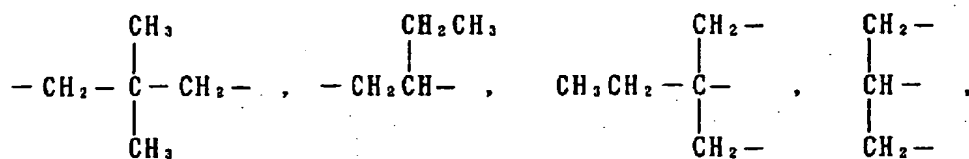
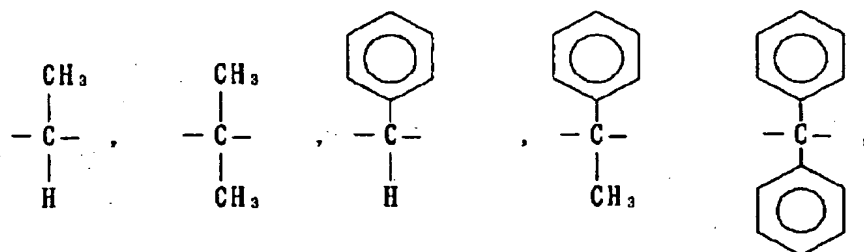
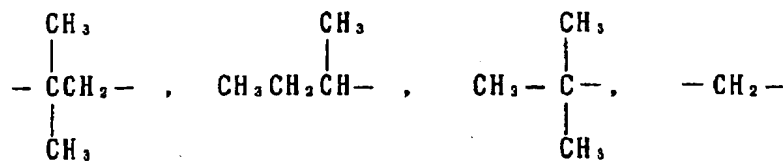
【化21】



【0038】(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。 R^6 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。)で表されるカーボネート結合を有する化合物が挙げられる。式中、 R^1 は式(11)中の R^1 に同じである。また、 R^6 としては、

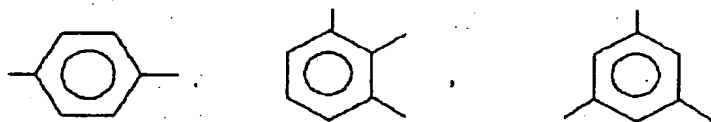
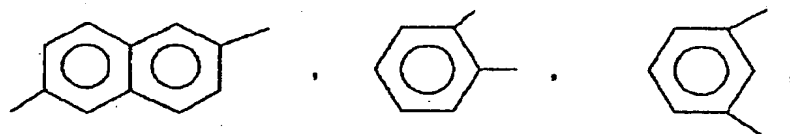
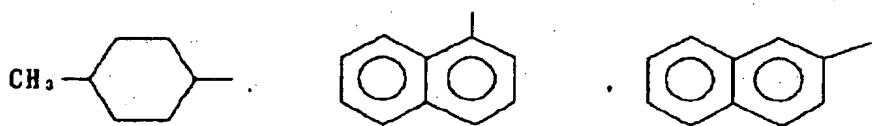
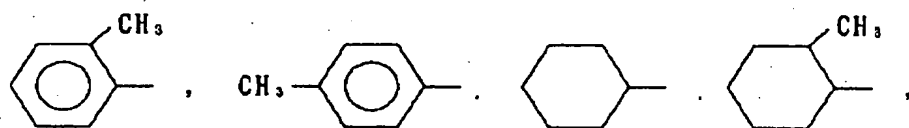
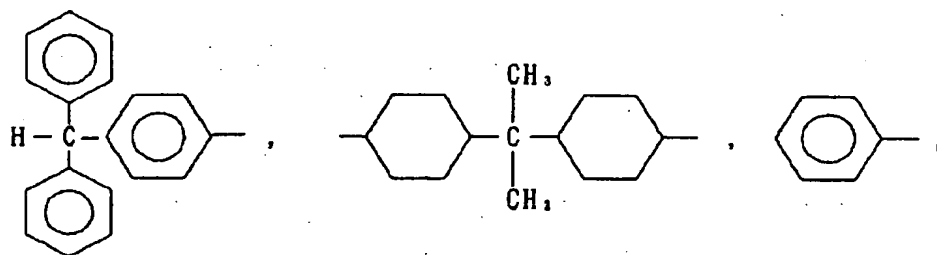
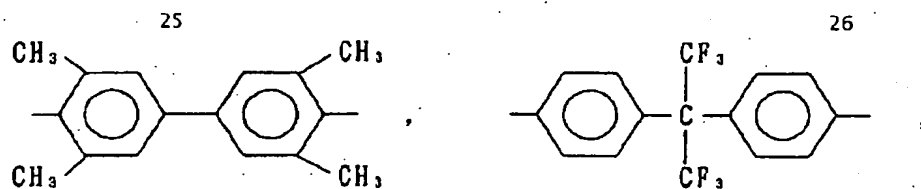
【0039】

【化22】

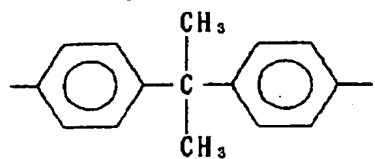


[0040]

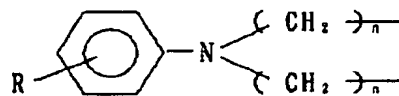
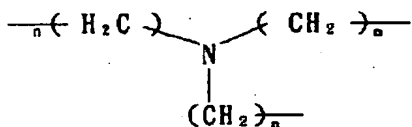
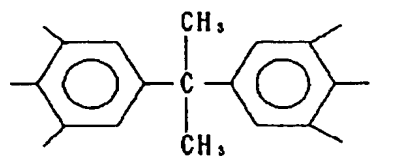
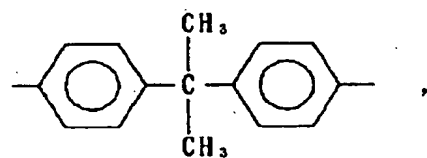
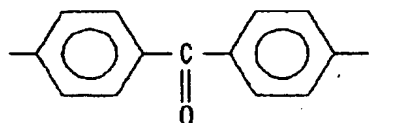
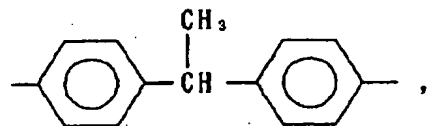
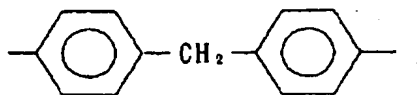
[化23]



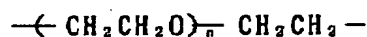
27



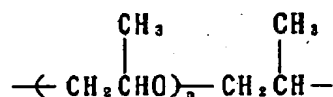
28



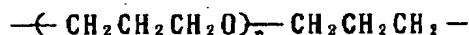
(n は 2 ~ 10 の整数)



(n は 1 ~ 5 の整数)



(n は 1 ~ 5 の整数)



(n は 1 ~ 5 の整数)

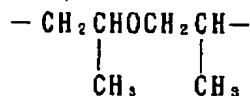
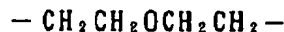


(n は 1 ~ 5 の整数)

【0042】などが挙げられる。これらのうち下記のも
のが特に好ましい。

【0043】

【化25】



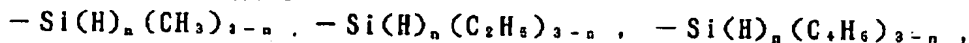
【0044】R^{*} は有機重合体であってもよく、式 (I

40 I) の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。(A) 成分として、有機重合体を使用する場合、アルケニル基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法に大別することができる。

【0045】重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシ基等の官能基を有する重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官

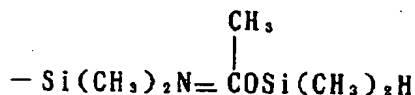
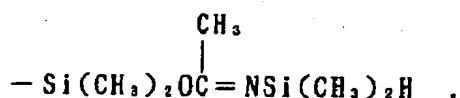
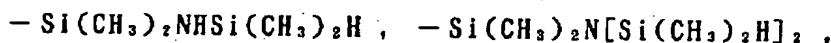
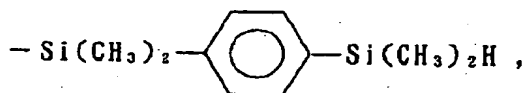
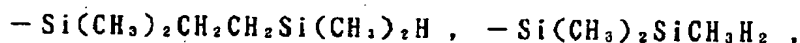
能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等の C_2 、 $-C_{10}$ の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物や、アリルクロロホルメート、アリルブromoホルメート等の C_3 、 $-C_{10}$ の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブromoメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0046】重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマ



($n = 1 \sim 3$)、 $-SiH_3(C_6H_{13})$ などのケイ素原子1個だけ含

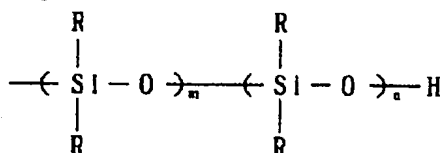
有するヒドロシリル基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2H$,



【0050】などのケイ素原子を2個含む基、

【0051】

【化27】



*一、アリルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニル基を導入することができる。

【0047】アルケニル基含有有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、1000~20000のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

【0048】本発明の(B)成分である、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機化合物としては特に制限はないが、ヒドロシリル基を含む基を具体的に例示するならば、

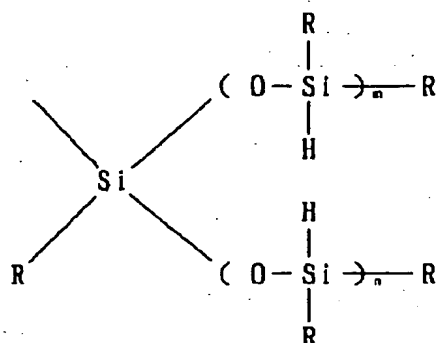
【0049】

【化26】

【0052】(式中、RはH、OSi(CH₃)₂)、および炭素数が1~10の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じでも異なってもよい。m、nは正の整数で、且つ2 ≤ m+n ≤ 50)

【0053】

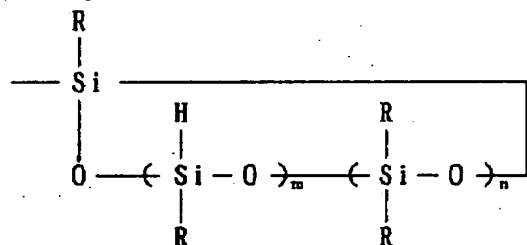
【化28】


$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 (\text{O}-\text{Si})_n- \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 (\text{O}-\text{Si})_p-\text{R} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 (\text{O}-\text{Si})_q- \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 (\text{O}-\text{Si})_r-\text{R} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}$$

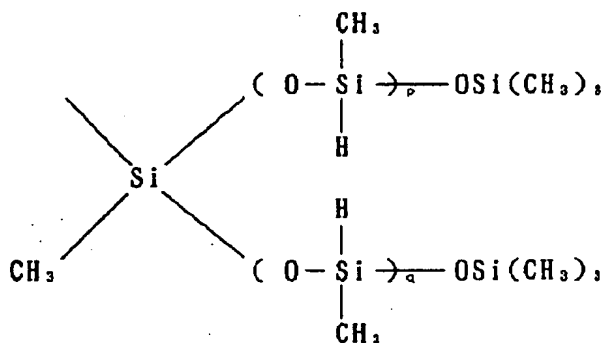
The central Si atom is bonded to R, H, and two other groups represented by the above structures.

【化29】



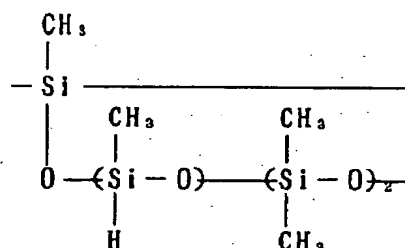
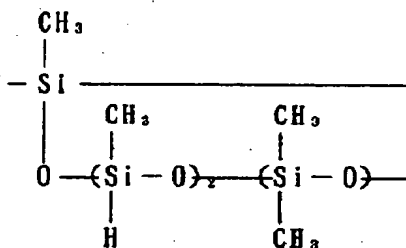
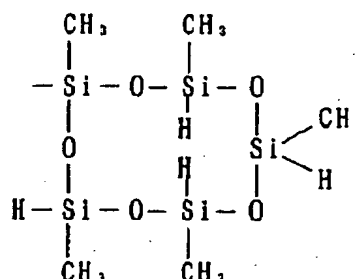
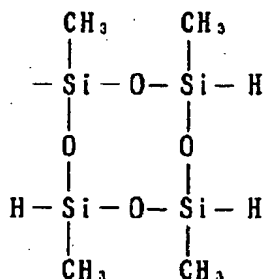
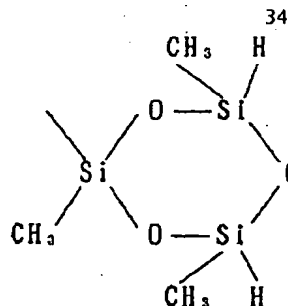
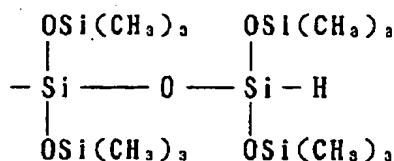
【1730】

*



【 0 0 5 9 】

50 【化31】



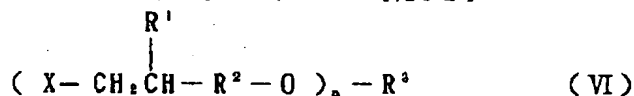
【0060】同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物((A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、*

30* 該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。

【0061】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体 にいたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式(VI)

【0062】

【化32】

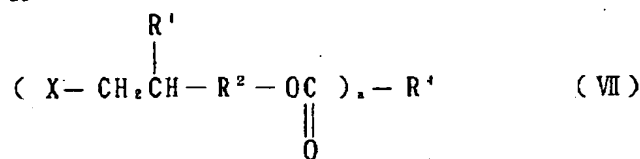


【0063】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(II)におけるR¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエーテル結合を有する化合物、式

(VII)

【0064】

【化33】



【0065】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、式(III)における R^1 、 R^2 、 R^4 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエステル結合を有する化合物、*

*式(VIII)

【0066】

【化34】

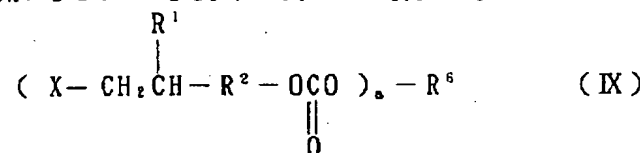


【0067】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^5 は式(IV)における R^1 、 R^5 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表*

※される炭化水素系の化合物、さらに、式(IX)

【0068】

【化35】



【0069】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^2 、 R^6 は、式(V)における R^1 、 R^2 、 R^6 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げることができる。(B)成分として有機重合体を用いる場合、重合体は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、500~20000のものが特に好ましい。

(B)成分のヒドロシリル基は、分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作製する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

【0070】(B)成分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、(i)分子内にSi-Cl基をもつ有機化合物を LiAlH_4 、 NaBH_4 などの還元剤で処理して該化合物中のSi-Cl基をSi-H基に還元する方法、(ii)分子内にある官能基Xを持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(iii)アルケニル基を持つ有機化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基を持つポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後もヒドロシリル基を該化合物の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらのうち(ii)の方法が特に好ましい。

【0071】(A)成分と(B)成分の組合せとしては、任意のものを組み合わせることができるが、(A)成分と(B)成分のいずれか一方または両方が有機重合体であることが好ましく、そのなかでも、(A)成分がポリプロピレンオキシド系重合体であることが好まし

い。(A)成分と(B)成分の両方が低分子量化合物であると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり脆くなる。

【0072】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$)；

白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_2$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_2]_2$)；

白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2$)；

白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601および、3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0073】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl 、 RhIAl 、 O_3 、 RuCl 、 IrCl 、 FeCl 、 AlCl

30

40

50

1, PdCl₂ · 2H₂O, NiCl₂, TiCl₄, 等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましい。

【0074】触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して10⁻³~10⁻⁴molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻³~10⁻⁴molの範囲で用いるのがよい。10⁻⁴molより少ないと硬化が充分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻³molより多量に用いない方がよい。

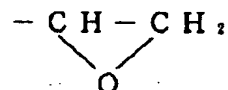
【0075】本明細書においては、硬化性組成物が貴金属触媒を用いた、アルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行なう上で好都合である。(B)成分であるヒドロシリル基含有化合物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反応後にも(B)成分中にヒドロシリル化触媒が含まれているので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりするとSi-H基のSi-OH基への転化が起り、粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、(B)成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有させることが好ましい。このような化合物としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを好適に用いることができる。具体的には、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2, 3-ジクロロプロペンなどが挙げられ、特に、ポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。貯蔵安定性改良剤の使用量は(A)成分及び(B)成分に均一に分散する限りにおいて、ほぼ任意に選ぶことができるが、(B)成分のSi-H基含有化合物1molに対し、10⁻⁶~10⁻³molの範囲で用いることが好ましい。これは、10⁻⁶mol未満では(B)成分の貯蔵安定性が充分に改良されず、10⁻³molを越えると硬化を阻害することがあるからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0076】本発明に用いる(D)成分であるエポキシ樹脂としては、たとえばエピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸-グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、

III-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミンジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式系エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルー-オ-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用しうる。これらのエポキシ樹脂のうちでは式：

【0077】

【化36】



【0078】で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂類やノボラック型エポキシ樹脂、各種脂環式系エポキシ樹脂がさらに好ましい。本発明においては

(E)成分として非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤が使用される。このような非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤としては、例えば3フッ化ホウ素酸化合物：無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸などのごとき無水カルボン酸類；アルコール類：フェノール類；カルボン酸類：アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムtert-ブチレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(iso-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、トリスサリチルアルデヒドアルミニウム、トリス(2-エトキシカルボニルフェノール)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムなどのごときアルミニウム錯体：

【0079】上記アルミニウム錯体と、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシランなどのごときアルコキシシランとの混合物であるアルミニウム錯体/アルコキシシラン混合物：上記アルミニウム錯体と、ジフェニルジシラノール、ジフェニルメチルシラノール、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノールなどのごとき有機シラノールとの混合物であるアルミニウム錯体/有機シラノール

ル混合物：テトラメチルジルコネート、テトラエチルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラtert-ブチルジルコネート、テトラキス（オキザリックアシド）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトン）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（サリチルアルデヒド）ジルコニウムなどのときジルコニウム錯体：等の化合物を例示することができる。これらの非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤の中では、アルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物、アルミニウム錯体／有機シラン混合物が加熱時のエポキシ樹脂の硬化が速いといった点で好ましい。（E）成分である非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂および該硬化剤の種類により異なるが、（D）成分100部（重量部、以下同様）に対し、目的に応じて

（E）成分を1～100部の範囲で使用すればよい。また、本発明において、（D）成分であるエポキシ樹脂を硬化させる為に一般に使用されるエポキシ樹脂用硬化剤である、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどのときアミン類：3級アミン塩などのアミン系エポキシ樹脂用硬化剤を用いる事は、本発明の（A）、

（B）、（C）成分のヒドロシリル化反応による硬化を阻害する為に好ましくない。また、本発明における

〔（A）成分+（B）成分+（C）成分〕／〔（D）成分+（E）成分〕の割合（重量比）については、使用目的に応じて使い分ければ良く、特に制限はないが、例えば〔（A）成分+（B）成分+（C）成分〕に各種基材との接着性を付与したいだけなら、100/0、1～100/20（重量比）が好ましく、さらに機械的強度をも向上させたいなら100/10～100/200（重量比）が好ましく、また〔（D）成分+（E）成分〕に柔軟性を付与したいという観点に立てば、1/100～100/100が好ましい。本発明の硬化性組成物には必要に応じて、その他の充填剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、などを適宜添加してよい。

【0080】前記その他の充填剤の具体例としては、例えばシリカ、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0081】

【実施例】次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定される

ものではない。

合成例1

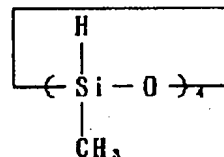
特開昭53-134095に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60℃で攪拌し、プロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110℃で末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92%がオレフィン基であった。E型粘度系による粘度は130ポイズ（40℃）であった。

【0082】合成例2

200mlの4つ口フラスコに、3方コック付冷却管を、均圧滴下ロート、温度計、マグネチック・チップ、ガラスストッパーを取りつけたものを用意した。N₂雰囲気下で環状ポリヒドロジェンシロキサン

【0083】

【化37】



【0084】（信越化学株式会社製、LS8600）12.03g（50mmol）及びトルエン20mlをフラスコ内に仕込んだ。1,9-デカジエン2.76g（20mmol）、塩化白金酸触媒溶液（H₂PtCl₆・6H₂O 1gをエタノール1g、1,2-ジメトキシエタン9gに溶かした溶液）20μlをトルエン30mlに溶解したものを滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを50℃のオイルバスにつけ、N₂雰囲気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ2時間かけて滴下した。滴下終了後50℃でさらに1時間反応させた時点で、IRスペクトルを測定したところ、1640cm⁻¹の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。反応が終了した該トルエン溶液を塩化アンモニウム飽和水溶液（100ml×2）、交換水（100ml×1）で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥した。Na₂SO₄を濾過して取り除き、ベンゾチアゾール（13μl、0.12mmol）を加え、揮発分をエバポレートして除去後、80℃で減圧脱気することにより9.11gの無色透明の液体を得た。該炭化水素系化合物中のヒドロシリル基は2170cm⁻¹の強い吸収として確認された。また300MHzのNMRでSi-HのピークとSi-CH₃とのプロトンの強度比（実測値0.216）と計算上の強度比を比較することによって

41

該化合物は平均して下記式の構造を有する〔 $n=1$ (MW=998) が53%、 $n=2$ (MW=1377) が47%〕混合物であることがわかった。これをもとに単位重量中のSi-H基の数を計算すれば0.769mol/100gであった。

【0085】実施例1

合成例1で得た有機重合体〔(A成分)〕、合成例2で得られたヒドロシリル基を有する化合物〔(B成分)〕、塩化白金酸触媒溶液 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、1.0gをエタノール/1,2-ジメトキシエタン (1/9, V/V) 99gに溶解したもの) 〔(C成分)〕、エピコート#828 (シェル化学(株)製) または、セロキサイド2021 (ダイセル化学(株)製) 〔(D成分)〕およびALCHまたはALCH-M (味

42

の素(株)製) /ジフェニルジメキシシランまたはジフェニルジシラノール混合物〔(E成分)〕を表1に示す量計量し、よく混合した後、減圧下脱泡した。こうして得られた配合物を用いて表1に示す各種評価を行なった。

【0086】比較例1

(D)成分、(E)成分を用いない以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

比較例2

実施例1の(E)成分をDMP-30に代えた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

表 1

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	比較例 1	比較例 2
(A) 成分	10g	←	←	←	←	←	←	←	←
(B) 成分	320mg	←	←	←	←	←	←	←	←
(C) 成分	50μl	←	←	←	←	←	←	←	←
エビコート#828	500mg	2g	4g	10g	4g	4g	4g	4g	4g
セロキシイド2021	50mg	200mg	400mg	1g	400mg	400mg	400mg	400mg	400mg
ALCH	100mg	400mg	800mg	2g	800mg	800mg	800mg	800mg	800mg
ALCH-M									
ジフェニル									
ジメトキシシラン									
ジフェニル									
ジシラノール									
DMP-30									
120℃ゲル化時間	1分	1分20秒	1分10秒	1分20秒	1分	1分10秒	50秒	1分10秒	硬化せず
ゲル分率	88%	85%	87%	91%	90%	88%	90%	89%	—
ガラスとの接着性	×	△	○	○	△	△	△	×	—
アルミとの接着性	○	○	○	△	○	○	△	×	—
銅板との接着性	○	○	○	△	○	○	○	×	—
ダンベル引張試験									
M ₁₀ kg/cm ²	2.6	2.8	4.0	4.5	3.5	4.2	4.3	2.6	—
M ₁₀₀ kg/cm ²	4.2	—	—	—	—	—	—	4.0	—
TB kg/cm ²	5.0	5.5	12.0	15.0	10.0	13.5	14.0	4.4	—
EB %	110	95	85	60	90	85	90	115	—

【0088】各種評価方法（表1結果中）

1) ゲル化時間

120℃のホットプレート上に配合物を乗せ、硬化が進行し、糸引きしなくなるまでの時間を測定した。

2) 接着性評価（ガラス、アルミ、イオン電着銅板）

各種基材上に配合物を膜厚約200μmでバーコーターを用いて塗布し、120℃のオープン中10分間硬化させた。室温に戻った後、スパテラを用いて端面からの剥離試験を行なった。

○：全く剥離せず。 △：剥離困難だが一部界面剥

離。

×：容易にテープ状に界面剥離。

3) ゲル分率およびダンベル引張試験

テフロン上に配合物を約1mm厚に塗布し、120℃のオープン中10分間硬化させた。JIS K 7113

2(1/3)号型ダンベルに硬化物を打ち抜きオートグラフで23℃、200mm/minの条件で引張試験を行なった。

M₁₀：50%伸長時の強度（モジュラス）50 M₁₀₀：100%伸長時の強度（モジュラス）

T B : 破断強度

E B : 破断伸び

上記硬化物の小片を、200 mesh の金網中に入れた後、アセトンに 20 hr 浸漬し、取り出し後 80 °C のオーブン中 20 hr 乾燥した。小片のアセトン浸漬前後の重量変化よりゲル分率を算出した。

【0089】

【発明の効果】表 1 の結果から明らかなように、本発明 *

* の硬化性組成物は、高温での速硬化性を有しており、〔(D 成分) + (E 成分)〕の配合により、各種基材との接着性が向上し、また、機械的強度も向上している。以上の事より本発明の硬化性組成物は速硬化性を有する 1 液あるいは 2 液の各種接着剤用途、各種シーラント材料用途、自動車のアンダーボディーコート用材料用途、各種粘着剤のベース材料用途、インキ等の各種コート材料用途、等に有効に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 米沢 和弥

兵庫県神戸市垂水区つつじが丘 5 丁目 12

- 11

(56)参考文献 特開 平 3 - 95266 (J P, A)
特開 平 4 - 33945 (J P, A)
特開 平 2 - 138329 (J P, A)
特開 平 2 - 209957 (J P, A)
特開 昭 56 - 4647 (J P, A)
特開 平 2 - 191659 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C08L 63/00 - 63/10

C08L 83/05

C08G 59/40

C08G 59/68